

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

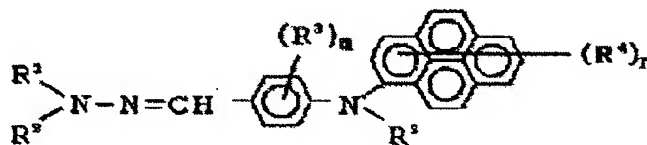
Patent number: JP6089040
Publication date: 1994-03-29
Inventor: SHIMADA TOMOYUKI; SASAKI MASAOMI;
TANAKA CHIAKI
Applicant: RICOH KK
Classification:
- international: **G03G5/06; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/06**
- european:
Application number: JP19920264347 19920907
Priority number(s): JP19920264347 19920907

Report a data error here

Abstract of JP6089040

PURPOSE: To obtain the electrophotographic sensitive body superior in photosensitive characteristics, high in strength against heat or mechanical shock, and producible at low cost.

CONSTITUTION: This electrophotographic sensitive body has on a conductive substrate a photosensitive layer containing at least one kind of hydrazone compound represented by formula I in which each of R<1>-R<5> is, independently, H, halogen, cyano, nitro, alkyl, aryl, hydroxy, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, or amino; and m is an integer of 1-4 and n is an integer of 1-9, and when m and n are ≥ 2 , each of R<3> and each of R<4> are optionally same as or different from each other.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-89040

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 2 2

庁内整理番号

9221-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全16頁)

(21)出願番号

特願平4-264347

(22)出願日

平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 島田 知幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 田中 千秋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

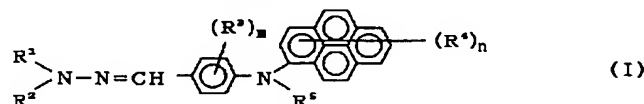
(54)【発明の名称】 電子写真用感光体

(57)【要約】

層を導電性支持体上に設けた電子写真感光体。

【構成】 下記一般式〔化1〕で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光

【化1】



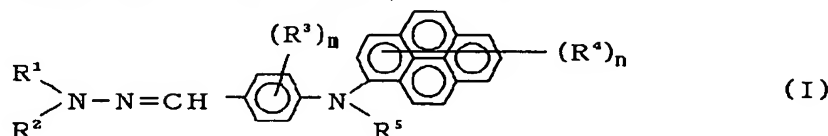
(上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なってもよい。 m は1~4、 n は

1~9の整数を表わし、2以上の場合、 R^3 、 R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【効果】 本発明の感光体は感光特性に優れていると共に熱や機械的の衝撃に対する強度が大で、しかも安価に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、下記一般式（I）で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。



（上式中、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なってもよい。mは1～4、nは1～9の整数を表わし、2以上の場合、R³、R⁴はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

【請求項2】 感光層が電荷発生層と電荷搬送層との積層型感光層である請求項1の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に特定の化合物を含有させた電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤とから構成される検電微粒子（トナー）で現像し可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

【0003】 このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、（1）暗所で適当な電位に帯電できること、（2）暗所において電荷の逸散が少ないこと、（3）光照射によって速やかに電荷を逸散せしめうることなどがあげられる。

【0004】 ところで、前記の無機物質はそれぞれが多くの長所をもっていると同時に、さまざまな欠点をも有しているのが実状である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記（1）～（3）の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用する

分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【化1】

ことができない。

【0005】 近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろな有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2，4，7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体（米国特許第3484237号明細書に記載）、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリウム塩系色素で増感してなる感光体（特公昭48-25658号公報に記載）、有機顔料を主成分とする感光体（特開昭47-37543号公報に記載）、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体（特開昭47-10735号公報に記載）、トリフェニルアミン化合物を色素増感してなる感光体（米国特許第3，180，730号）、アミン誘導体を電荷輸送材料として用いる感光体（特開昭57-195254号公報）、ポリ-N-ビニルカルバゾールとアミン誘導体を電荷輸送材料として用いる感光体（特開昭58-1155号公報）、多官能第3アミン化合物なかでもベンジジン化合物を光導電材料として用いる感光体（米国特許第3，265，496号、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報）などである。これらの感光体は優れた特性を有しており実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろな要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実状である。

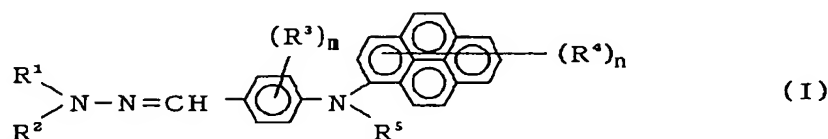
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、先に述べた従来の感光体のもつ種々の欠点を解消し、電子写真法において要求される条件を十分満足しうる感光体を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、製造が容易でかつ比較的安価に行なえ、耐久性にもすぐれた電子写真用感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、導電性支持体上に下記一般式（I）（化1）で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体が提供される。

【化1】

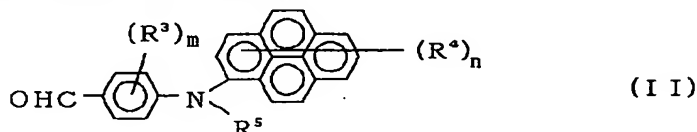


(上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なっているもよい。 m は1~4、 n は1~9の整数を表わし、2以上の場合、 R^3 、 R^4 はそれ

ぞれ同一でも異なっているもよい。)

【0008】本発明において感光層に含有させる前記一般式(I)(化1)で表わされるヒドラゾン化合物は例えば一般式(II)(化2)

【化2】



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 及び n は前記と同じ)で示されるアルデヒド化合物と下記一般式(III)(化3)



(式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じ)で示されるヒドラジン化合物とを反応させることにより製造される。前記製造法で得られる一般式(I)のヒドラゾン化合物を更に詳しく説明する。一般式(I)において $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ の具体例としてもしくはそれらの置換基として以下のものを挙げることができる。

【0009】一般式(I)(化1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ の具体例として、もしくはそれらの置換基として以下のものを挙げることができる。

【0010】(1)水素原子(-H)

(2)ハロゲン原子(-X) フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

(3)シアノ基(-CN)

(4)ニトロ基(-NO₂)

(5)ヒドロキシ基(-OH)

(6)アルキル基(-R⁶)、C₁~C₁₂とりわけC₁~C₉、さらに好ましくはC₁~C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁~C₄のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C₁~C₄のアルキル基もしくはC₁~C₄のアルコキシ基で、置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

(7)アルコキシ基(-OR⁶)：R⁶は(6)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

(8)アルキルチオ基(-SR⁶)：R⁶は(6)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基、ヒドロキシエチルチオ基等が挙げられる。

(9)アリール基(-Ar)：炭素環式芳香族基もしくは複素環式芳香族基を表わし、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、*a*-*s*-インダセニル基、フルオレニル基、*s*-インダセニル基、アセナフチレニル基、プレリアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニルレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチオニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾ

リル基、ピリダジニル基、シンノリニル基、キナゾリニル基、キノキサリル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、クロモニル基、ナフトラクトニル基、キノロニル基、 α -スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミジル基、ナフタリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル基、キノキサロニル基、フタラゾニル基、ジオキソピリミジニル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イソキノリル基、イソチアゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、インダゾロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、ベンゾオキサジンジオニル基、ベンゾオキサジニル基、ナフタルイミジル基が挙げられる。またこれらアリール基は(2)～(7)で示した置換基を有してもよい。

(10) アリールオキシ基($-\text{OAr}$) : Arは(9)で定義したアリール基を表わす。具体的にはフェノキシ

基、4-メチルフェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

(11) アリールチオ基($-\text{SAr}$) : Arは(9)で定義したアリール基を表わす。具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチル基等を挙げることができる。

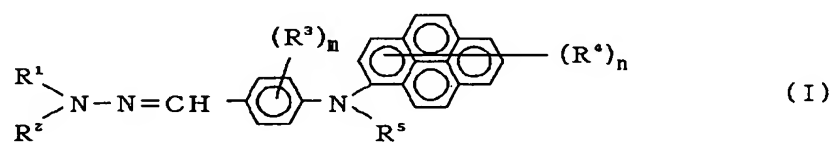
(12) アミノ基($-\text{N}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$) : R^7 、 R^8 は各々独立に水素原子、(6)で定義したアルキル基、













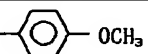

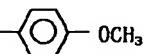




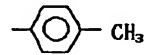
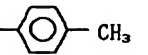

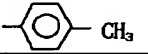

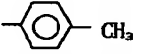


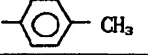


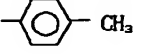
(9)で定義したアリール基を表わし、共同で環を形成してもよい。具体的にはアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、ホルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。

【0011】以下に、本発明で用いるヒドラゾン化合物の代表的な具体例を表1に示す。


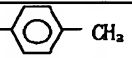

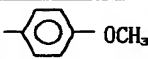
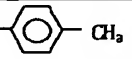
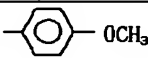
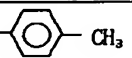
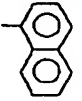

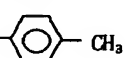
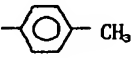
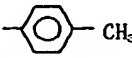
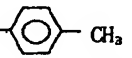
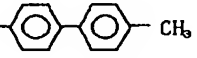

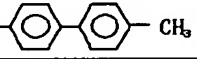


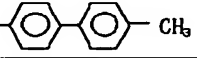


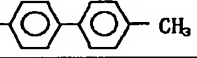

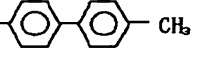

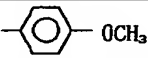
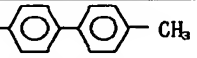
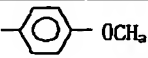
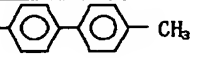
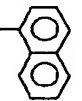

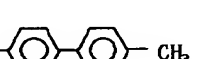
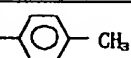
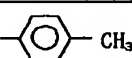
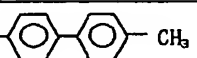
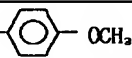

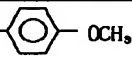


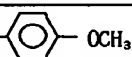


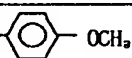
【表-1(1)】

【化1】


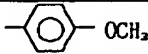

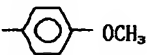
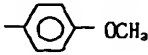
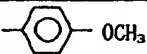
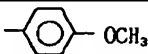


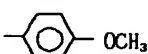
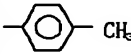
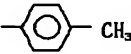
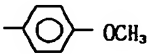







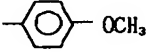
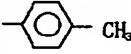
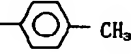
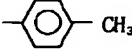

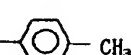
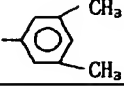

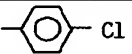

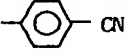

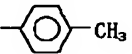


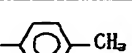


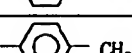


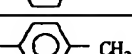

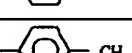
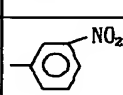



化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
2	-CH ₃		H	H	
3			H	H	
4	-CH ₂ - 		H	H	
5	-CH ₂ CH ₂ OH		H	H	
6	-CH ₂ - 		H	H	
7	-CH ₂ CH ₃		H	H	
8			H	H	
9			H	H	
10	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
11	-CH ₃		H	H	
12			H	H	
13	-CH ₂ - 		H	H	





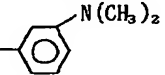
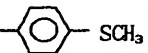
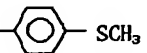






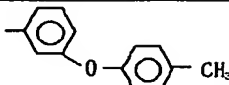


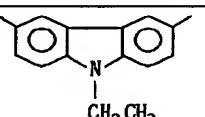
【表 1 - (2)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
14	-CH ₂ CH ₂ OH		H	H	
15	-CH ₂ - 		H	H	
16	-CH ₂ CH ₃		H	H	
17			H	H	
18			H	H	
19	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
20	-CH ₃		H	H	
21			H	H	
22	-CH ₂ - 		H	H	
23	-CH ₂ CH ₂ OH		H	H	
24	-CH ₂ - 		H	H	
25	-CH ₂ CH ₃		H	H	
26			H	H	
27			H	H	
28	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
29	-CH ₃		H	H	
30			H	H	
31	-CH ₂ - 		H	H	

【表 1 - (3)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
32	-CH ₂ CH ₂ OH		H	H	
33	-CH ₂ - 		H	H	
34	-CH ₂ CH ₃		H	H	
35			H	H	
36			H	H	
37	-CH ₃		3-CH ₃	H	
38			3-CH ₃	H	
39	-CH ₂ - 		3-CH ₃	H	
40			3-CH ₃	H	
41			3,5-diCH ₃	H	
42	-CH ₂ CH ₃		H	H	
43	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	H	
44	-CH ₃		H	6,8-diCH ₃	
45			H	6,8-diCH ₃	
46			H	3,6,8-triCH ₃	
47			H	7-C(CH ₃) ₄	
48	-CH ₃		H	7-C(CH ₃) ₄	
49			H	7-C(CH ₃) ₄	-CH ₃

【表 1 - (4)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
50	-CH ₃	-CH ₂ -  -CH ₃	H	7-C(CH ₃) ₄	
51			H	7-C(CH ₃) ₄	
52			H	H	
53			H	H	
54			H	H	
55			H	H	

【0012】本発明の感光体は、上記のようなヒドラゾン化合物の1種又は2種以上を感光層2(2', 2'', 2'''又は2''')に含有させたものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によって図1、図2、図3、図4あるいは図5に示したごとくに用いることができる。

【0013】図1における感光体は導電性支持体1上にヒドラゾン化合物、増感染料および結合剤(結着樹脂)よりなる感光層2が設けられたものである。ここでのヒドラゾン化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成および移動はヒドラゾン化合物を介して行なわれる。しかしながら、ヒドラゾン化合物は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

【0014】図2における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3をヒドラゾン化合物と結合剤とからなる電荷搬送媒体4の中に分散せしめた感光層2'が設けられたものである。ここでのヒドラゾン化合物は結合剤(又は、結合剤及び可塑剤)とともに電荷搬送媒体を形成し、一方、電荷発生物質3(無機又は有機顔料のような電荷発生物質)が電荷担体を発生する。この場合、電荷搬送媒体4は主として電荷発生物質3が発生する電荷担体を受入れ、これを搬送する作用を担当している。そして、この感光体にあつては電荷発生物質とヒドラゾン化合物とが、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質3に電荷担体を効率よく発生させるためには電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。一般式(I)で表わされるヒドラゾン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質3

と組合わせた場合、特に有効に電荷搬送物質として働くのがその特長である。

【0015】図3における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、ヒドラゾン化合物を含有する電荷搬送層4との積層からなる感光層2''が設けられたものである。この感光体では、電荷搬送層4を透過した光が電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷搬送層4は電荷担体の注入を受け、その搬送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は、電荷発生物質3で行なわれ、また電荷担体の搬送は、電荷搬送層4(主としてヒドラゾン化合物が働く)で行なわれる。こうした機構は図2に示した感光体においてした説明と同様である。

【0016】図4における感光体は第3の電荷発生層5とヒドラゾン化合物を含有する電荷搬送層4の積層順を逆にしたものであり、その電荷担体の発生及び搬送の機構は上記の説明と同様にできる。この場合機械的強度を考慮し第5の様に電荷発生層5の上に保護層6を設けることもできる。

【0017】実際に本発明感光体を作製するには、図1に示した感光体であれば、結合剤を溶かした溶液にヒドラゾン化合物の1種又は2種以上を溶解し、更にこれに増感染料を加えた液をつくり、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2を形成すればよい。

【0018】感光層の厚さは3~50μm、好ましくは5~20μmが適当である。感光層2に占めるヒドラゾン化合物の量は30~70重量%、好ましくは約50重量%であり、また、感光層2に占める増感染料の量は0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。増感染料としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリー

ルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2, 6-ジフェニル-4-(N, N-ジメチルアミノフェニル) チアピリリウムパークロレート、ベンゾピリリウム塩(特公昭48-25658号公報に記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。なお、これらの増感染料は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

【0019】また、図2に示した感光体を作製するには、1種又は2種以上のヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液に電荷発生物質3の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2'を形成すればよい。

【0020】感光層2'の厚さは3~50 μ m、好ましくは5~20 μ mが適当である。感光層2'に占めるヒドラゾン化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%であり、また、感光層2'に占める電荷発生物質3の量は0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%である。電荷発生物質3としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレン、 α -シリコンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデックスCI 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアシッドレッド52(CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公報に記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(CI 74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイバットブラウン5(CI 73410)、シーアイバットダイ(CI 73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、これらの電荷発生物質は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

【0021】更に、図3に示した感光体は作製するには、導電性支持体1以上に電荷発生物質を真空蒸着するか或いは、電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行って電荷発生層5を形成し、この上に1種又は2種以上のヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷搬送層4を形成すればよい。なお、ここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発生物質は前記の感光層2'の説明においてしたのと同じものである。

【0022】電荷発生層5の厚さは5 μ m以下、好ましくは2 μ m以下であり、電荷搬送層4の厚さは3~50 μ m、好ましくは5~20 μ mが適当である。電荷発生層5が電荷発生層物質の微粒子3を結合剤中に分散させたタイプのものにあつては、電荷発生物質の微粒子3の電荷発生層5に占める割合は10~95重量%、好ましくは50~90重量%程度である。また、電荷搬送層4に占める化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%である。図4に示した感光体を作成するには、導電性支持体1上にヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し、乾燥して電荷搬送層4を形成したのち、この電荷搬送層の上に電荷発生層物質の微粒子を、必要によって結合剤を溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方法で塗布乾燥して電荷発生層5を形成すればよい。電荷発生層あるいは電荷搬送層の量比は図3で説明した内容と同様である。このようにして得られた感光体の電荷発生層5の上に更に適当な樹脂溶液をスプレー塗工等の方法により保護層6を形成することにより図5に示す感光体を作成できる。ここで用いる樹脂としては、後記する結合剤が使用できる。

【0023】なお、これらのいずれの感光体製造においては導電性支持体1に、アルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。また、結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に加えられるが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートなどが例示できる。

【0024】更に、以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、また膜厚は1 μ m以下が

好ましい。本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によって、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可撓性に富むなどの優れた利点を有している。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、下記実施例において部はすべて重量部である。

【0026】〔化合物具体例No. (3)の合成例〕N-フェニル-N-(1-ピレニル)-4-アミノベンズアルデヒド 1.99g (5.00mmol)、1,1-ジフェニルヒドラジン 1.11g (6.00mmol)を1,4-ジオキサンに溶解し、これに濃塩酸(36%)を0.5ml加え室温で2時間、更に60~75℃で18時間撹拌した。内容物を氷水にあげこれをトルエンにて抽出した。トルエン層を飽和炭酸水素ナトリウム水、及び水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥し、更に減圧濃縮して暗赤色油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理〔溶離液トルエン/n-ヘキサン(1/1)v/v混合溶媒〕し、酢酸エチル/エタノール混合溶媒にて再結晶し黄色板状晶のヒドラゾン化合物(化合物No. 3)を0.58g(収率21%)得た。融点は172.0~177.0℃であった。元素分析値は $C_{41}H_{29}N_3$ として下記の通りであった。

	C%	H%	N%
実測値	87.49	5.10	7.35
計算値	87.36	5.19	7.45

【0027】実施例1

電荷発生物質としてダイアンプルー(シーアイビグメントブルー25、CI21180)76部、ポリエステル樹脂(パイロン200、(株)東洋紡績製)の2%テトラヒドロフラン溶液1260部およびテトラヒドロフラン3700部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルベースよりなる導電性支持体のアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約1 μ mの電荷発生層を形成した。一方、電荷搬送物質としては化合物具体例No. 3のヒドラゾン化合物2部、ポリカーボネート樹脂(パンライトK1300、(株)帝人製)2部およびテトラヒドロフラン16部を混合溶解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃で2分間、ついで120℃で5分間乾燥して厚さ約20 μ mの電荷搬送層を形成せしめて感光体No. 1を作成した。

【0028】実施例2~21

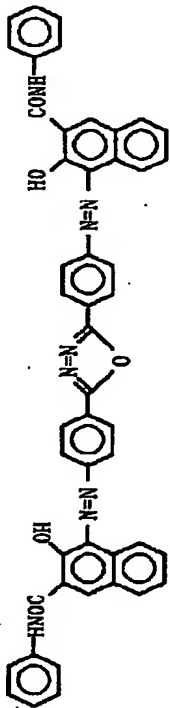
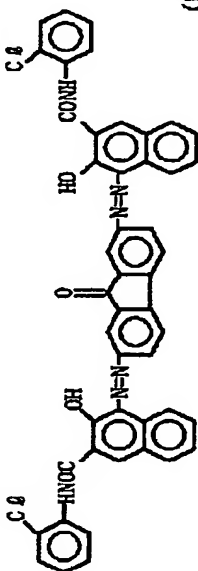
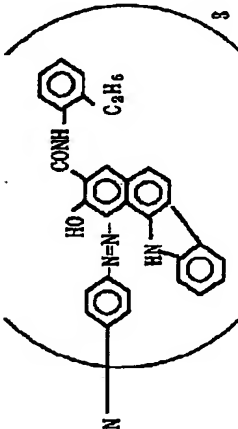
電荷発生物質および電荷搬送物質(ヒドラゾン化合物)を表2に示したものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして感光体No. 2~21を作成した。

【表2-(1)】

感光体No.	電 荷 発 生 物 質	電荷機送物質 (ヒドラゾン化合物No.)
1		3
2		3
3	<p>(以降 P-1 とする)</p>	3

【表 2 - (2) .】

【表 2 - (3)】

4		3	
5	 <p>(以降 P-3 とする)</p>	3	
6	 <p>(以降 P-3 とする)</p>	3	
7	β 型 銅 フ タ ロ シ ア ニ ン		3

8		12
9		12
10	P - 1	12
11	P - 2	12
12	P - 3	12
13	P - 1	20
14	P - 2	20
15	P - 3	20

【表 2 - (4) 】

16	P - 1	5
17	P - 2	5
18	P - 3	5
19	P - 1	46
20	P - 2	46
21	P - 3	46

【 0 0 2 9 】 実施例 2 2
厚さ約 3 0 0 μ m のアルミニウム板上にセレンを厚さ約

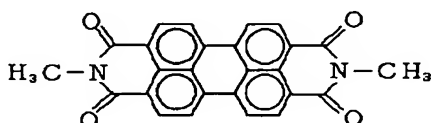
1 μ m に真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いで N o . 3 のヒドラゾン化合物 2 部、ポリエステル樹脂

(デュボン社製ポリエステルアドヒーズ49000) 3部およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して電荷搬送層形成液をつくり、これを上記の電荷発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約10 μ mの電荷搬送層を形成せしめて、本発明の感光体No. 22を得た。

【0030】実施例23

セレンの代りにペリレン系顔料

【化4】



を用いて電荷発生層(但し、厚さは約0.6 μ m)を形成し、かつ電荷搬送物質としてヒドラゾン化合物No. 3を用いた以外は実施例22とまったく同様にして感光体No. 23を作成した。

【0031】実施例24

ダイアンプルー(実施例1で用いたものと同じ)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をボールミル中で粉碎、混合した後、これにNo. 3のヒドラゾン化合物12部、ポリエステル樹脂(デュボン社製ポリエステルアドヒーズ49000)18部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約16 μ mの感光層を形成せしめて、本発明の感光体No. 24を作成した。

【0032】実施例25

アルミニウム蒸着したポリエステルフィルム基板上に、実施例1で用いた電荷搬送層塗工液を実施例1と同様に

してブレード塗工し、ついで乾燥して厚さ約20 μ mの電荷搬送層を形成した。ビスアゾ顔料(P-2)13.5部、ポリビニルブチラール(商品名:XYHLユニオンカーバイトプラスチック社製)5.4部、THF 680部及びエチルセロソルブ1020部をボールミル中で粉碎混合した後、エチルセロソルブ1700部を加え攪拌混合して電荷発生層用塗工液を得た。この塗工液を上記の電荷搬送層の上にスプレー塗工し、100℃で10分間乾燥して厚さ約0.2 μ mの電荷発生層を形成した。さらにこの電荷発生層の上にポリアミド樹脂(商品名:CM-8000、東レ製)のメタノール/n-ブタノール溶液をスプレー塗工し120℃で30分間乾燥して厚さ約0.5 μ mの保護層を形成せしめて感光体No. 25を作成した。

【0033】かくしてつくられた感光体No. 1~25について、市販の静電複写紙試験装置(KK川口電機製作所製SP428型)を用いて-6KV又は+6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V_{po}(ボルト)を測定し、ついでタングステンランプ光を、感光体表面の照度が4.5ルクスになるよう照射してその表面電位がV_{po}の1/2になる迄の時間(秒)を求め、露光量E_{1/2}(ルクス・秒)を算出した。その結果を表3に示す。

【0034】また、以上の各感光体を市販の電子写真複写機を用いて帯電せしめた後、原図を介して光照射を行って静電潜像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた画像(トナー画像)を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写画像が得られた。現像剤として湿式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写画像が得られた。

【表3-(1)】

感光体No.	V _{po} (ボルト)	E _{1/2} (ルクス・秒)
1	-1218	1.36
2	-1315	1.30
3	-1201	0.97
4	-1095	1.20
5	-1147	0.95
6	-964	0.48

7	- 4 5 2	0. 4 1
8	- 1 3 1 0	1. 2 9
9	- 1 2 5 6	1. 2 2
1 0	- 1 3 5 1	0. 9 6
1 1	- 1 1 2 3	0. 9 0
1 2	- 9 2 1	0. 3 9

【表 3 - (2)】

感光体No.	V _{p0} (ボルト)	E1/2(ルクス・秒)
1 3	- 1 2 5 1	0. 9 3
1 4	- 1 0 5 1	0. 9 2
1 5	- 9 1 1	0. 4 4
1 6	- 1 0 9 6	1. 1 5
1 7	- 1 1 1 2	1. 1 7
1 8	- 1 0 6 7	0. 5 6
1 9	- 1 3 2 1	0. 9 9
2 0	- 1 2 9 6	0. 9 8
2 1	- 1 0 2 1	0. 4 5
2 2	- 1 4 5 6	1. 2 2
2 3	- 8 6 4	1. 3 8
2 4	+ 1 5 1 1	1. 4 2

【表 3 - (3)】

2 5	+ 1 2 0 7	0. 9 7
-----	-----------	--------

【 0 0 3 5】

【効 果】本発明の感光体は感光特性に優れていることは勿論のこと、熱や機械的の衝撃に対する強度が大で、しかも安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【図 2】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【図 3】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に

拡大した断面図である。

【図4】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【図5】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【符号の説明】

1…導電性支持体

2, 2', 2'', 2''', 2''''…感光層

3…電荷発生物質

4…電荷搬送媒体又は電荷搬送層

5…電荷発生層

6…保護層

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

【図5】

